

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. November 2001 (29.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/90044 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 67/24, 69/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05138

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Mai 2001 (07.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 24 936.1 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OOMS, Pieter** [NL/DE]; Doerperhofstr. 16, 47800 Krefeld (DE).
SCHENKE, Bernd-Ulrich [DE/DE]; Eupenstr. 11, 46236 Bottrop (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBOXYLIC ACID BENZYL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBONSÄUREBENZYLESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing carboxylic acid benzyl esters from dibenzyl ethers.



WO 01/90044 A1

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern.

Benzylacetat, die Hauptkomponente des Jasminöls, ist ein wichtiger Riechstoff zur Herstellung von Duftkompositionen und Ausgangsprodukt für die Herstellung von Fruchtethern.

Über die Herstellung von Benzylacetat ist bereits mehrfach berichtet worden. So ist beispielsweise die Herstellung von Benzylacetat durch Umsetzung von Benzylalkohol mit Essigsäure seit langem bekannt. Benzylacetat kann auch durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Alkaliacetaten gegebenenfalls in Gegenwart von Phasentransferreagenzien hergestellt werden (Wang et al., Chem. Eng. Commun. 100, (1991), 135-147). Nachteilig ist die Bildung von Salzen, die entsorgt werden müssen und somit die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens verringern.

DD-A5-286 577 beschreibt die Herstellung von Benzylacetat durch Umsetzung von Dibenzylether mit Essigsäureanhydrid. Nachteilig sind die drastischen Reaktionsbedingungen (300°C/20 MPa) und die nur mäßigen Ausbeuten.

Es bestand also die Aufgabe, ausgehend von Dibenzylether ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern bereitzustellen, welches unter milden Reaktionsbedingungen durchführbar ist und zu guten Ausbeuten führt.

Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Dibenzylether mit Carbonsäuren in Gegenwart eines heterogenen sauren Katalysators umsetzt.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Dibenzylether handelt es sich um einen unsubstituierten oder substituierten Dibenzylether, welcher beispielsweise einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe verzweigtes oder geradkettiges C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, CN, CO(C₁-C₆)-Alkyl, NO₂ oder Halogen tragen kann. Bevorzugte Substituenten sind Methyl, Methoxy oder Chlor. Besonders bevorzugt wird unsubstituierter Dibenzylether eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können Dibenzylether oder Dibenzylether/Benzylalkoholgemische, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Benzylalkohol aus Benzylchlorid anfallen, eingesetzt werden. Der Gehalt der Dibenzylether/Benzylalkoholgemische an Dibenzylether kann beispielsweise bei 50 bis 100 Gew.-% liegen, vorzugsweise liegt er bei 60 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 70 bis 100 Gew.-%.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Carbonsäuren handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylcarbonsäuren, welche gesättigt oder ungesättigt sind und 1 bis 50 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 30 C-Atome, besonders bevorzugt 2 bis 10 C-Atome enthalten. Im erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Acrylsäure, Phenylelessigsäure, Benzoesäure oder Salicylsäure eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugte Carbonsäuren sind Essigsäure und Propionsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Entfernung des gebildeten Wassers durchgeführt. Geeignet ist die Entfernung des Wassers durch Destillation oder durch Durchleiten eines inerten Gases wie beispielsweise Stickstoff. Bevorzugt werden zur Entfernung des gebildeten Wassers wasserentziehende Mittel eingesetzt, beispielsweise Zeolithe, Aluminiumoxide oder Tonerden. Besonders bevorzugt wird das gebildete Wasser dadurch entfernt, dass man die Umsetzung in Gegenwart des entsprechenden Anhydrids der eingesetzten Carbonsäure als wasserentziehendes

Mittel durchführt. Ganz besonders bevorzugte Anhydride sind Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid.

5 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 2 bis 50 Äquivalente an Carbonsäure, bevorzugt 3 bis 30 Äquivalente, besonders bevorzugt 4 bis 20 Äquivalente, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt.

10 Wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart des entsprechenden Anhydrids der eingesetzten Carbonsäure durchgeführt, so werden vorzugsweise 0,1 bis 10 Äquivalente Anhydrid, bevorzugt 0,5 bis 7,5 Äquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 5 Äquivalente, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt. Da ein Molekül eingesetztes Anhydrid unter Wasseraufnahme zu 2 Molekülen Carbonsäure abreagiert, können im erfindungsgemäßen Verfahren geringere Mengen an Carbonsäure eingesetzt werden. Es werden dann vorzugsweise 1 bis 25 Äquivalente Carbonsäure, bevorzugt 1,5 bis 15 Äquivalente, besonders bevorzugt 2 bis 10 Äquivalente Carbonsäure, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt.

20 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als heterogene saure Katalysatoren vorzugsweise saure Ionenaustauscher wie beispielsweise Sulfonsäure-Gruppen tragende Polymere eingesetzt, wobei es sich bei den Polymeren beispielsweise um Polystyrole, Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate oder Phenol-Formaldehydharze handeln kann. Bevorzugte saure Ionenaustauscher sind sulfonylierte Polystyrole, sulfonylierte Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate oder sulfonylierte Phenol-Formaldehydharze, ganz besonders bevorzugt sind sulfonylierte Polystyrole.

25 Weiterhin werden besonders bevorzugt fluorierte oder perfluorierte Sulfonsäure-Gruppen tragende Polymere eingesetzt wie beispielsweise fluorierte oder perfluorierte sulfonylierte Polystyrole, fluorierte oder perfluorierte sulfonylierte Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate oder fluorierte oder perfluorierte sulfonylierte Phenol-Formaldehydharze. Ganz besonders bevorzugt werden fluorierte oder perfluorierte sulfonylierte Polystyrole eingesetzt.

30

Die Sulfonsäure-Gruppen tragenden Ionenaustauscher sind durch Umsetzung von Polymeren mit Sulfonierungsmitteln wie Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure herstellbar. Die Herstellung ist beispielsweise in Encyclopaedia of Polymer Science and Technology Vol. 7, Ed. N.M. Bikales, Interscience Publishers New York, 1967, S. 695 ff beschrieben.

Es können auch Mischungen von sauren Ionenaustauschern eingesetzt werden.

Da aus Mastagli et al., *C. r.* 232, 1951, 1848-1849 bekannt ist, dass Dibenzylether in Gegenwart von sulfonierten Phenol-Formaldehydharzen zu Toluol und Benzaldehyd umgesetzt wird, ist die Eignung von sauren Ionenaustauschern als Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren besonders überraschend.

Die sauren Ionenaustauscher können in Kugelform vorliegen und Korngrößen von 0,3 bis 3,0 mm Durchmesser aufweisen. Sie können vom Geltyp oder makroporös sein. Ihre Totalkapazität an Säurefunktionen in wasserfeuchter Form mit einem Wassergehalt von ca. 75 bis 85 Gew.-% liegt vorzugsweise bei 0,7 bis 2,1 oder 3,5 bis 5 mval/ml Ionenaustauscher, bezogen auf 1 g Trockensubstanz an Ionenaustauscher.

Geeignete saure Ionenaustauscher sind beispielsweise die unter den folgenden registrierten Handelsnamen vertriebenen Produkte Lewatit®, Amberlite®, Dowex®, Duolite®, Nafion®, Permutit®, Chempro® oder Imac®.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die sauren Ionenaustauscher vorzugsweise in getrockneter Form eingesetzt. Die Trocknung kann durch Wärme und/oder Vakuum erreicht werden. Weiterhin kann eine Trocknung durch Waschen mit hydrophilen Flüssigkeiten wie beispielsweise der im Verfahren eingesetzten Carbonsäure oder des entsprechenden Carbonsäureanhydrids erfolgen oder durch

azeotrope Destillation mit organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Methylenchlorid.

Der heterogene saure Katalysator, vorzugsweise ein saurer Ionenaustauscher, kann
5 im erfindungsgemäßen Verfahren in suspensierter Form oder als Festbettkatalysator eingesetzt werden.

Wird der heterogene saure Katalysator in suspensierter Form eingesetzt, so wird er
vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 90
10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt. Es wird vorzugsweise unter intensiver Durchmischung der Reaktionspartner gearbeitet. Eine intensive Durchmischung kann auf verschiedene, dem Fachmann bekannte Weise, etwa durch Rühren, Düsen, Strombrecher, statische Mischer, Pumpen, turbulente Strömungen in engen Röhren oder durch Ultraschall
15 erreicht werden.

In einer bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der heterogene saure Katalysator, vorzugsweise ein saurer Ionenaustauscher, in der eingesetzten Carbonsäure, vorzugsweise in einer Mischung aus eingesetzter
20 Carbonsäure und dem entsprechenden Carbonsäureanhydrid, suspendiert und anschließend wird Dibenzylether zudosiert. Nach Beendigung der Reaktion kann der suspendierte Katalysator beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt werden.

Wird der heterogene saure Katalysator als Festbettkatalysator eingesetzt, so werden
25 vorzugsweise Katalysatorbelastungen von 0,05 bis 5000 g Dibenzylether pro Liter Katalysator pro Stunde, bevorzugt von 0,1 bis 4000 g Dibenzylether pro Liter Katalysator pro Stunde, besonder bevorzugt 1,0 bis 3000 g g Dibenzylether pro Liter Katalysator pro Stunde, verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der heterogene saure Katalysator, vorzugsweise ein saurer Ionenaustauscher, als Festbettkatalysator vor. Dieser ist vorzugsweise als Katalysatorschüttung in einem Rohr angeordnet. Die Edukte Dibenzylether und Carbonsäure, vorzugsweise in einer Mischung mit dem entsprechenden Carbonsäureanhydrid, können im Gleich- oder Gegenstrom durch Fluten in Kontakt mit dem Katalysator gebracht werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieses in der Rieselfphase durchgeführt und der heterogene saure Katalysator, vorzugsweise ein saurer Ionenaustauscher, liegt als Festbettkatalysator vor. Bevorzugt befindet sich die Katalysatorschüttung in einem senkrecht stehenden Rohrreaktor, welcher vorzugsweise Zwischenböden zur besseren Verteilung des Flüssigkeitsstroms und zur besseren Benetzung der Katalysatorschüttung enthält.

Vorzugsweise werden die Edukte im Gleichstrom, beispielsweise von oben her, auf eine in einem Rohr angeordnete Katalysatorschüttung aufgebracht. Am Ende des Rohres können die Reaktionsprodukte abgezogen werden.

Die Aufarbeitung kann sowohl im Falle des suspendierten Katalysators als auch bei der Festbettverfahrensvariante so durchgeführt werden, dass ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, vorzugsweise Toluol, zu den Reaktionsprodukten gegeben wird. Nach der Abtrennung der organischen Phase, welche den rohen Carbonsäurebenzylester enthält, kann diese beispielsweise durch Destillation weiter gereinigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, teilkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Die Temperatur, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise 15 bis 200°C, besonders bevorzugt 25 bis 190°C, ganz besonders bevorzugt 30 bis 180°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens oberhalb von etwa 115°C muss entsprechend dem Dampfdruck unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Der benötigte Überdruck ist dann wenigstens gleich dem Dampfdruck des Reaktions-

5 gemisches. Er kann bis etwa 50 bar betragen, vorzugsweise bis 25 bar.

Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Verfahren unter einem üblichen Schutzgas wie beispielsweise Stickstoff, Helium oder Argon, durchgeführt werden.

10 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Carbonsäurebenzylester in guten Ausbeuten bei hohem Umsatz und guter Selektivität. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ohne hohen apparativen Aufwand einfach durchführbar.

Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele**Beispiel 1**

5 99,2 g (0,5 Mol) Dibenzylether, 180,0 g (1,5 Mol) Essigsäure und 3,0 g Lewatit® SP 118 (Bayer AG) wurden in einem Kolben mit Strombrecher und Flügelrührer unter kräftigem Rühren (250 U/min) unter Stickstoff auf 100° C erhitzt. Nach 7 h Reaktionszeit wurde rasch abgekühlt, die organische Phase nach Zugabe von Toluol und Wasser abgetrennt und gaschromatographisch analysiert.

10

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 14 zu 82.

Beispiel 2

15 Beispiel 2 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 300,0 g (5,0 Mol) Essigsäure und 3,0 g Lewatit® SC 102 (Bayer AG) eingesetzt und die Reaktion bei 120° C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 12 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 82 zu 4.

20

Beispiel 3

Beispiel 3 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 300,0 g (5,0 Mol) Essigsäure und 3,0 g Dowex® 50 x 4 (Dow Chemical) eingesetzt und die Reaktion bei 25 120° C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 7 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 50 zu 44.

Beispiel 4

Beispiel 4 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 120,0 g (2,0 Mol) Essigsäure und 3,0 g Nafion® SAC 13 (Du Pont) eingesetzt und die Reaktion bei 120°C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 7 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 27 zu 67.

Beispiel 5

Beispiel 5 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 99,2 g (0,5 Mol) Dibenzylether, 30,0 g (0,5 Mol) Essigsäure, 51,1 g (0,5 Mol) Essigsäureanhydrid und 3,0 g Lewatit® SPC 118 (Bayer AG) eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 20 min.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 79 zu 7.

Beispiel 6

Beispiel 6 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 3,0 g Lewatit® SC 104 (Bayer AG) eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 1 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 77 zu 4.

Beispiel 7

Beispiel 7 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 3,0 g Amberlyst® (Acros) eingesetzt und die Reaktion bei 120° C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 4 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 62 zu 24.

Beispiel 8

Beispiel 8 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 3,0 g Dowex® 50 x 4 (Dow Chemical) eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 1 h.

5

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 71 zu 10.

Beispiel 9

10 Beispiel 9 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 3,0 g Nafion® NR 50 (Du Pont) eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 2 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 80 zu 4.

Beispiel 10

15 Beispiel 10 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 3,0 g Nafion® SAC 13 (Du Pont) eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 30 min.

20 Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 82 zu 4.

Beispiel 11

25 Beispiel 11 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 37,0 g (0,5 Mol) Propionsäure und 65,1 g (0,5 Mol) Propionsäureanhydrid eingesetzt, die Reaktionsdauer betrug 30 min.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylpropionat und Dibenzylether im Verhältnis 76 zu 8.

30

Beispiel 12 (Kontiverfahren)

In einem Reaktor mit 85 Vol.-Teilen in Essigsäure gequollenem (entspricht etwa 45 Vol.-Teilen oder 40 Gew.-Teilen bei 60° C getrocknetem), als Festbett angeordnetem, sulfonierten Polystyrolharz Lewatit® SC 104 (Bayer AG) wurde am oberen Ende des Reaktors eine Mischung aus 22,6 Gew.-Teilen/h Dibenzylether und 27,4 Gew.-Teilen/h Essigsäure bei einer Temperatur von 100° C durch das Katalysatorbett geschickt. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 52 zu 39.

Raum-Zeit-Ausbeute: 0,209 Kg/lh (bezogen auf gequollenen Ionenaustauscher) bzw. 0,395 Kg/lh (bezogen auf trockenen Ionenaustauscher).

Beispiel 13 (Kontiverfahren)

Beispiel 13 wurde analog zu Beispiel 12 durchgeführt. Es wurden 45,6 Gew.-Teile/h Dibenzylether und 54,6 Gew.-Teile/h Essigsäure eingesetzt. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 37 zu 57.

Raum-Zeit-Ausbeute: 0,301 Kg/lh (bezogen auf gequollenen Ionenaustauscher) bzw. 0,569 Kg/lh (bezogen auf trockenen Ionenaustauscher).

Beispiel 14 (Kontiverfahren)

Beispiel 14 wurde analog zu Beispiel 12 durchgeführt. Es wurden über 66 Vol.-Teile in Essigsäure gequollenes (entspricht etwa 32 Vol.-Teilen bei 60° C getrocknetem) sulfoniertes Polystyrolharz Lewatit® SC 102 (Bayer AG) 24,8 Gew.-Teile/h Dibenzylether und 75,0 Gew.-Teile/h Essigsäure zudosiert. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 49 zu 46.

Raum-Zeit-Ausbeute: 0,276 Kg/lh (bezogen auf gequollenen Ionenaustauscher) bzw. 0,569 Kg/lh (bezogen auf trockenen Ionenaustauscher).

Beispiel 15 (Isolierung)

- 5 Beispiel 15 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 3,0 g Lewatit® SC 102 (Bayer AG) eingesetzt und die Reaktion bei 60°C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 3 h.
- 10 Nach Abfiltrieren des Lewatits wurde das Reaktionsgemisch destillativ aufgetrennt. Es wurden bei 104 bis 107°C/30 mbar 93,4 g (62 %) Benzylacetat isoliert. Vor- und Nachlauf enthielten nach 3,0 g (2 %) Benzylacetat.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern, dadurch gekennzeichnet, dass man Dibenzylether mit Carbonsäuren in Gegenwart eines heterogenen sauren Katalysators umsetzt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als heterogener saurer Katalysator ein saurer Ionenaustauscher eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als heterogener saurer Katalysator ein Sulfonsäure-Gruppen tragendes Polymer eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als heterogener saurer Katalysator ein fluoriertes oder perfluoriertes Sulfonsäure-Gruppen tragendes Polymer eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Dibenzylether um unsubstituierten Dibenzylether handelt.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Dibenzylether um einen substituierten Dibenzylether handelt, welcher einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, CN, CO(C₁-C₆-Alkyl), NO₂ oder Halogen trägt.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Dibenzylether in einem Gemisch mit Benzylalkohol eingesetzt wird.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 2 bis 50 Äquivalente an Carbonsäure, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt werden.
- 5 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Entfernung des gebildeten Wassers durchgeführt wird.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das gebildete Wasser durch Destillation oder Durchleiten eines inerten Gases entfernt wird.
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart des entsprechenden Anhydrids der eingesetzten Carbonsäure durchgeführt wird.
- 15 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass 0,1 bis 10 Äquivalente Anhydrid, bezogen auf Dibenzylether eingesetzt werden.
- 20 13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene saure Katalysator suspendiert im Reaktionsgemisch vorliegt.
- 25 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der suspendierte Katalysator in Mengen von 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt wird.
- 30 15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene saure Katalysator als Festbettkatalysator eingesetzt wird.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatorbelastungen von 0,05 g bis 5000 g Dibenzylether pro Liter heterogenem sauren Katalysator pro Stunde verwendet werden.
- 5 17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen von 15 bis 200° C durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int al Application No
PCT/EP 01/05138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C67/24 C07C69/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 286 577 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 31 January 1991 (1991-01-31) cited in the application the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2001

Date of mailing of the international search report

02/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 286577 A	31-01-1991	DD 286577 A5	31-01-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05138

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/24 C07C69/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD 286 577 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 31. Januar 1991 (1991-01-31) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05138

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 286577 A	31-01-1991	DD 286577 A5	31-01-1991